



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08F 220/04, 222/00 A61K 7/48</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/22358</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1993 (11.11.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00952</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. April 1993 (20.04.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 13 971.6 29. April 1992 (29.04.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHADE, Christian [DE/DE]; Georg-Herwegh-Strasse 22, D-6700 Ludwigshafen (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsch Ring 2c, D-6710 Frankenthal (DE). WEKEL, Hans-Ulrich [DE/DE]; Bruchstrasse 66, D-6701 Ellerstadt (DE). FROSCH, Franz [DE/DE]; Auf dem Koeppel 112, D-6702 Bad Duerkheim (DE). WESTENFELDER, Horst [DE/DE]; Mueller-Thurgau-Weg 6, D-6730 Neustadt (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: COPOLYMERS OF CARBOXYLIC ACIDS AND QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS AND THEIR USE AS THICKENING OR DISPERSING AGENTS</p> <p>(54) Bezeichnung: COPOLYMERISATE AUS CARBONSÄUREN UND QUARTÄREN AMMONIUMVERBINDUNGEN UND IHRE VERWENDUNG ALS VERDICKUNGS- ODER DISPERGIERMITTEL</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{X}^- \\ \\ \text{R}^5 \end{array} \quad (I)$ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{O})-\text{Y}-\text{A}-\text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{X}^- \\ \\ \text{R}^6 \end{array} \quad (II)$ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{O})-\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^3 \quad (III)$ </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>A copolymer obtainable by the radically initiated polymerisation of: A) 80 to 99.99 wt % of an olefinically unsaturated C₃ to C₅ monocarboxylic acid, an olefinically unsaturated C₄ to C₈ bicarboxylic acid or its anhydride or a mixture of such carboxylic acids or carboxylic acid anhydrides, with B) 0.01 to 50 wt % of an olefinically unsaturated quaternary ammonium compound of general formula (I) or (II) in which: R¹ is C₆ to C₂₀ alkyl, C₆ to C₂₀ alkenyl, C₅ to C₈ cycloalkyl, phenyl, phenyl(C₁ to C₁₂ alkyl) or (C₁ to C₁₂ alkyl) phenyl; R² is hydrogen, methyl or phenyl; R³ and R⁴ are hydrogen or C₁ to C₄ alkyl; X is halogen, C₁ to C₄ alkyl sulphate or C₁ to C₄ alkyl sulphonate, where such a C₁ to C₄ alkyl sulphonate group can also occur as a residue R³ or R⁴ with the formation of a betaine structure; Y is O or NH; and A is C₁ to C₆ alkylene; or a mixture of such ammonium compounds; C) 0 to 49.99 wt % of an acrylate or methacrylate of general formula (III) in which R¹, R² and Y have the meanings given above, R⁵ is hydrogen, methyl or ethyl and n is a number from 0 to 25; D) 0 to 49.99 wt % of other copolymerisable monomers, and E) 0 to 5 wt % of one or more compounds with at least two olefinically unsaturated groups in the molecule as cross-linking agents. The copolymers are suitable as thickening or dispersing agents, especially in cosmetic preparations.</p>		

(57) Zusammenfassung Copolymerisat, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von A) 50 bis 99,99 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit B) 0,01 bis 50 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten quartären Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II), in denen R¹ C₆- bis C₂₀-Alkyl, C₆- bis C₂₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl(C₁- bis C₁₂-alkyl) oder (C₁- bis C₁₂-Alkyl)phenyl bedeutet, R² Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bezeichnet, R³ und R⁴ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen, X Halogen, C₁- bis C₄-Alkylsulfat oder C₁- bis C₄-Alkylsulfonat bedeutet, wobei eine solche C₁- bis C₄-Alkylsulfonat-Gruppe auch als Rest R³ oder R⁴ unter Ausbildung einer Betainstruktur auftreten kann, Y für O oder NH steht und A C₁- bis C₆-Alkylen bezeichnet, oder einer Mischung solcher Ammoniumverbindungen, C) 0 bis 49,99 Gew.-% eines Acrylats oder Methacrylats der allgemeinen Formel (III), in der R¹, R² und Y die oben genannten Bedeutungen haben, R⁵ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bezeichnet und n für eine Zahl von 0 bis 25 steht, D) 0 bis 49,99 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere und E) 0 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer. Die Copolymerisate eignen sich als Verdickungs- oder Dispergiermittel, insbesondere in kosmetischen Zubereitungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Copolymerisate aus Carbonsäuren und quartären Ammoniumverbindungen und ihre Verwendung als Verdickungs- oder Dispergiermittel

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Copolymerisate aus Carbonsäuren, quartären Ammoniumverbindungen und gegebenenfalls Acrylaten oder Methacrylaten, weiteren copolymerisierbaren Monomeren und Vernetzern. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Copolymerisate als Verdickungs- oder Dispergiermittel, insbesondere in kosmetischen Zubereitungen sowie diese Copolymerisate enthaltende

15

Als übliche Verdickungsmittel oder Viskositätsregler werden Copolymerisate aus olefinisch ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und hydrophoben Comonomeren wie Estern der (Meth)Acrylsäure sowie gegebenenfalls geringen Mengen eines Vernetzers eingesetzt. Derartige Copolymerisate sind beispielsweise in der EP-A 328 725 (1) und der EP-A 435 066 (2) beschrieben. In Wasser-Öl-Gemischen können solche Polymeren gelegentlich als

25

emulgierende Komponente eingesetzt werden. Die Polymeren erzielen ihre Verdickerwirkung, nachdem ein erheblicher Teil der Säurefunktionen mit einer geeigneten Base neutralisiert wurde; sie liegen dann als Polyanion vor.

Derartige Polymere weisen einige Nachteile auf. Da das hydrophobe Comonomer allgemein in Wasser unlöslich ist, müssen die Polymere häufig in einem organischen Lösungsmittel synthetisiert werden. Derartige Lösungsmittel sind oft gesundheitsgefährdend oder gar toxisch. Durch den Gehalt an hydrophoben Comonomer sind diese Polymere allgemein nur schwer in Wasser dispergierbar. Des weiteren müssen gelegentlich sehr große Mengen des hydrophoben Comonomeren eingesetzt werden. Ein weiterer Nachteil ist die oft geringe Stabilität gegenüber Elektrolyten.

35

40

Polymere, die eine große Zahl kationischer Gruppen tragen, sollten ebenfalls als Verdicker oder Dispergierhilfen eingesetzt werden können. Derartige Polymere zeichnen sich durch

eine hohe Affinität zu den dispergierten Substanzen aus, deren Oberflächen meist negativ geladen sind. Kationische Polymere können daher oft den gegenteiligen Effekt bewirken und zur Koaleszenz bestehender Dispersionen führen; sie werden deshalb auch bevorzugt als Flockungsmittel eingesetzt:

In der DE-AS 11 08 436 (3) werden Mischpolymerisate aus in Wasser schwerlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen, z.B. Estern ungesättigter Carbonsäuren, und N- oder C-vinylsubstituierten aromatischen Verbindungen, die ein quartäres N-Atom enthalten, z.B. N-Vinyl-N'-benzylimidazolium-chlorid, beschrieben. Die Substanzen werden für die Veredlung von Textilien und zur Herstellung von Filmen und Überzügen empfohlen.

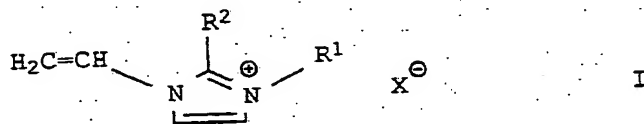
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Polymerisate als Verdickungs- und Dispergiermittel, speziell für kosmetische Zubereitungen, bereitzustellen, welche die Nachteile der Mittel des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurde ein Copolymerisat gefunden, welches erhältlich ist durch radikalisch initiierte Polymerisation von

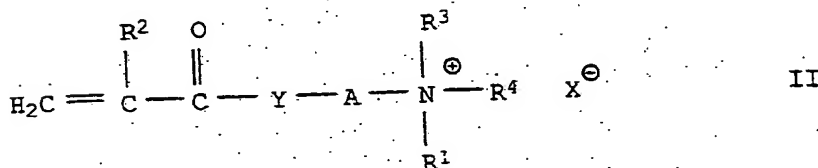
A) 50 bis 99,99 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit

B) 0,01 bis 50 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten quartären Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel I oder II

35



40



in denen

R¹ C₆- bis C₂₀-Alkyl, C₆- bis C₂₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl(C₁- bis C₁₂-alkyl) oder (C₁- bis C₁₂-Alkyl)phenyl bedeutet,

R² Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bezeichnet,

R³ und R⁴ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

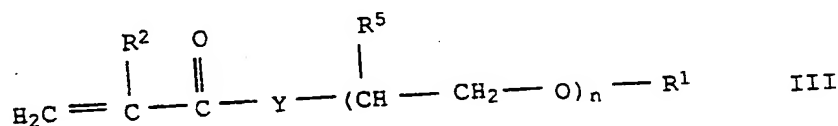
X Halogen, C₁- bis C₄-Alkylsulfat oder C₁- bis C₄-Alkylsulfonat bedeutet, wobei eine solche C₁- bis C₄-Alkylsulfonat-Gruppe auch als Rest R³ oder R⁴ unter Ausbildung einer Betainstruktur auftreten kann,

Y für O oder NH steht und

A C₁- bis C₆-Alkylen bezeichnet,

oder einer Mischung solcher Ammoniumverbindungen,

C) 0 bis 49,99 Gew.-% eines Acrylats oder Methacrylats der allgemeinen Formel III



in der R¹, R² und Y die oben genannten Bedeutungen haben, R⁵ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bezeichnet und n für eine Zahl von 0 bis 25 steht,

D) 0 bis 49,99 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere und

E) 0 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsge-
mäßige Copolymerisat aufgebaut aus

- 5 A) 70 bis 99,85 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,
B) 0,1 bis 29,95 Gew.-% der quartären Ammoniumverbindung I
oder II,
C) 0 bis 29,85 Gew.-% des Acrylats oder Methacrylats III,
D) 0 bis 29,85 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monome-
rer und
10 E) 0,05 bis 2 Gew.-% der Vernetzer-Komponente E.

Als Komponente A eignen sich vor allem Acrylsäure, Meth-
acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, daneben aber auch Cro-
tonsäure, 2-Pentensäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Ita-
15 consäure.

- Als Reste R¹ in den quartären Ammoniumverbindungen I oder II
der Komponente B kommen C₆- bis C₂₀-Alkyl, insbesondere
C₁₂- bis C₁₈-Alkyl, z.B. n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl,
20 n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tride-
cyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl,
n-Heptadecyl, n-Octadecyl oder n-Eicosyl, C₆- bis C₂₀-Alke-
nyl, insbesondere C₁₂- bis C₁₈-Alkenyl, z.B. Oleyl, Linolyl
oder Linolenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, z.B. Cyclopentyl, Cy-
25 clohexyl, Methylcyclohexyl oder Dimethylcyclohexyl, Phenyl,
Phenyl(C₁- bis C₁₂-alkyl), insbesondere Phenyl(C₁- bis C₄-al-
kyl), z.B. 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl oder
insbesondere Benzyl, oder (C₁- bis C₁₂-Alkyl)phenyl, insbe-
sondere (C₁- bis C₉-Alkyl)phenyl, z.B. n-Nonylphenyl, n-Oc-
30 tylphenyl oder o-, m- oder p-Tolyl, in Betracht.

Der Rest R² in den Verbindungen I oder II bezeichnet vor-
zugsweise Wasserstoff oder Methyl.

- 35 Die Reste R³ und R⁴ in Verbindung II stehen vorzugsweise für
C₁- bis C₃-Alkyl, d.h. für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-
Propyl.

- Das Anion X bedeutet Halogen, vor allem Chlor oder Brom, da-
neben aber auch Jod, C₁- bis C₄-Alkylsulfat, insbesondere
40 C₁- bis C₃-Alkylsulfat, vor allem Methylsulfat oder Ethyl-
sulfat, C₁- bis C₄-Alkylsulfonat, insbesondere C₁- bis C₃-Al-
kylsulfonat, vor allem Methylsulfonat oder Ethylsulfonat,

oder eine C₁- bis C₄-Alkylsulfonat-Gruppe, insbesondere C₁- bis C₃-Alkylsulfonat-Gruppe, welche als Rest R³ oder R⁴ unter Ausbildung einer Betainstruktur auftritt, z.B. 3-Sulfopropyl.

5

Die Alkylenbrücke A bezeichnet vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₄-Brückenglieder, z.B. 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,2-Propylen, 2,3-Butylen oder 1,4-Butylen, daneben aber auch Pentamethylen oder Hexamethylen.

10

Ganz besonders bevorzugt werden quartäre Ammoniumverbindungen I oder II als Komponente B, bei denen

R¹ C₁₂- bis C₁₈-Alkyl, C₁₂- bis C₁₈-Alkenyl oder Benzyl bedeutet,

15

R² Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bezeichnet,

R³ und R⁴ für C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

X Chlor, Brom, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methylsulfonat, Ethylsulfonat oder eine C₁- bis C₃-Alkylsulfat-Gruppe, welche als Rest R³ oder R⁴ unter Ausbildung einer Betainstruktur auftritt, bedeutet,

20

Y für O oder NH steht und

25 A C₂- bis C₄-Alkylen bezeichnet.

Als Acrylate oder Methacrylate II für die Komponente C kommen insbesondere Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-Stearylacrylamid, N-Stearylmethacrylamid, Cetylacrylat, Cetylme-

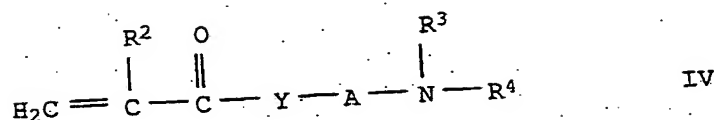
30 thacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Myristyl(meth)acrylat, Behenylacrylat, Behenylmethacrylat oder ihre Mischungen in Betracht. Sollen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid umgesetzte (Meth)acrylsäureester

35 oder -amide III eingesetzt werden, liegt der Alkoxylierungsgrad n vorzugsweise bei 3 bis 25.

Als weitere copolymerisierbare Monomere D eignen sich beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, C₁- bis C₆-Alkyl(meth)acrylate, z.B. Me-

40

thyl(meth)acrylat oder Ethyl(meth)acrylat, oder Aminoalkyl(meth)acrylate oder -amide der allgemeinen Formel IV



5 in der die Variablen R², R³, R⁴, Y und A die oben genannten Bedeutungen haben.

- 10 Als Vernetzer-Komponente E dient entweder eine wasserlösliche Verbindung wie Divinylethylenharnstoff, Bisacrylamidoessigsäure, Methylenbisacrylamid, Diallylweinsäurediamid oder (Meth)Acrylsäureester von Polyethylenglykolen, beispielsweise Tetraethylenglykoldiacrylat oder eine wasserunlösliche Verbindung wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Divinylbenzol,
- 15 Methacrylsäureallylester, Trivinylcyclohexan, ein aliphatisches nichtkonjugiertes Dien und insbesondere ein Allylether des Trimethylolpropans, des Pentaerythrits oder der Saccharose mit mindestens zwei Allylethereinheiten je Molekül. Besonders bevorzugt werden Pentaerythrittriallylether, Oleylmethacrylat, Diallylweinsäurediamid, Bisacrylamidoessigsäure,
- 20 Methylenbisacrylamid oder (Meth)Acrylsäureester von Polyethylenglykolen.

- 25 Die Darstellung der quartären Ammoniumverbindungen I oder II ist im Prinzip bekannt oder kann in Analogie zu bekannten Herstellvorschriften durchgeführt werden. Die Herstellung erfolgt bevorzugt durch Umsetzung eines Amin-funktionalisierten (Meth)Acrylesters oder (Meth)Acrylamids sowie eines N-Vinylimidazolderivats, bevorzugt N-Vinylimidazol, mit beispielsweise einem langkettigen Alkylhalogenid bei höherer
- 30 Temperatur wahlweise in einem geeigneten Lösungsmittel, das nach Beendigung der Reaktion gewünschtenfalls entfernt wird, oder in Substanz. Bei Bedarf können die Monomeren B beispielsweise durch Umfällen oder Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmittelgemischen gereinigt werden.
- 35

- Die entsprechenden organischen Halogenide, insbesondere langkettige Alkylchloride, werden mit N-Vinylimidazol oder mit Aminoalkyl(meth)acrylaten oder -amiden bevorzugt in polaren Lösungsmitteln, die bei Raumtemperatur mehr als
- 40 0,5 Gew.-% Wasser aufnehmen können, umgesetzt. Beispiele solcher Lösungsmittel sind Alkohole, z.B. Ethanol, n-Butanol, n-Amylalkohol oder Isopropanol, Ketone wie Aceton oder

- Methylethylketon, Amide, z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, Nitrile wie Acetonitril, Nitroverbindungen wie Nitromethan oder Nitroethan, Glycol-ether, z.B. Ethylenglycolmonomethylether oder Diethylenglycol-
5 coldimethylether, Schwefelverbindungen wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, Carbonate wie Propylencarbonat oder Diethylencarbonat und Ester wie Ethylacetat. Mischungen dieser Lösungsmittel sind ebenfalls verwendbar. Soweit die entstehenden Produkte in den entsprechenden Medien löslich sind, können
10 auch Wasser oder Mischungen von Wasser mit den beschriebenen Lösungsmitteln verwendet werden. Reaktionstemperaturen oberhalb 40°C sind generell günstig. Zum Erzielen höherer Temperaturen ist in vielen Fällen das Arbeiten unter Drücken bis 30 bar zweckmäßig. Die Reaktion kann zusätzlich durch
15 Zugabe geringer Mengen eines Iod- oder Bromsalzes katalysiert werden.

- Die Umsetzung kann in Gegenwart etwa äquimolarer Mengen des Alkylierungsmittels durchgeführt werden. Für die weitere Um-
20 setzung zu Polymeren ist es aber oft nicht notwendig, vollständige Alkylierung zu erzielen. Die Reaktion kann daher auch in Gegenwart unterstöchiometrischer Mengen des Alkylierungsmittels erfolgen. Zur Erzielung höchster Alkylierungsgrade ist es dagegen oft zweckmäßig, die Umsetzung in Gegen-
25 wart eines bis zu 4-fachen Überschusses des Alkylierungsmittels durchzuführen. In diesem Fall wird das Produkt oft durch einen Reinigungsschritt vom Überschuss der Alkylierungskomponente befreit.

- 30 Die erhaltenen Verbindungen B oder ihre Lösungen können vorteilhaft direkt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate eingesetzt werden. Sie können aber auch zunächst gereinigt oder isoliert werden. Dazu können die Verbindungen z.B. in einem geeigneten Lösungsmittel umkristal-
35 lisiert oder durch ein Fällungsmittel ausgefällt werden. Derartige Solventien sind z.B. Aceton, Ethylacetat, tert.-Butylmethylether oder Kohlenwasserstoffe.

- 40 Eine vorteilhafte Möglichkeit zur Darstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate ist die Fällungspolymerisation, bei der die Monomeren, nicht aber das Polymer im eingesetzten Lösungsmittelsystem löslich sind. Geeignete Lösungsmittel sind aromatische wie Toluol oder Xylol oder halogenierte

- wie 1,1,1-Trichlorethan oder Methylenchlorid sowie semipolare Solventien wie Ketone mit 3 bis 6 C-Atomen oder C₁- bis C₆-Alkylester der Ameisen- und Essigsäure, weiterhin auch unpolare Kohlenwasserstoffe, z.B. Cyclohexan oder Petroleum-
5 ether, sowie Mischungen davon. Das Polymer fällt in Form eines feinteiligen Pulvers an, das abfiltriert und einem geeigneten Trocknungsverfahren unterworfen sowie gewünschtenfalls fein zermahlen wird.
- 10 Eine weitere Polymerisationstechnik ist die der umgekehrten Emulsions- oder Suspensionspolymerisation. Im Gegensatz zu Alkyl(meth)acrylaten oder anderen lipophilen Verbindungen lösen sich die beschriebenen kationischen Monomere B zumindest teilweise in Wasser oder Mischungen aus Wasser mit
15 deren Alkoholen oder Ketonen, so daß die Polymerisation sehr vorteilhaft in der hydrophilen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion durchgeführt werden kann. Als Öl-Phase wählt man eine unpolare, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit wie beispielsweise einen Kohlenwasserstoff, speziell Paraffinöl,
20 oder Cyclohexan sowie kosmetische Öle. Je nach der erforderlichen Teilchengröße des Produktes setzt man dem System Schutzkolloide oder Emulgatoren zu.
- Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation werden geeignete Starter zugesetzt, beispielsweise Alkalimetall- oder
25 Ammoniumpersulfate, Wasserstoffperoxid oder Azostarter oder in der Öl-Phase lösliche Azo- oder Oxo-Starter. Geeignete Initiatorsysteme sind beispielsweise Diacylperoxide wie Di-lauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid oder
30 Dibenzoylperoxid, Perester wie z.B. tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperethylhexanoat, t-Butylperpivalat, tert.-Amylperneodecanoat, t-Amylperethylhexanoat oder tert.-Butylperisobutyryrat oder Azoverbindungen wie z.B. 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobisisobutyronitril,
35 Dimethyl-2,2'-azobis-isobutyryrat oder 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril).

- Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich in hervorragender Weise als Verdickungs- oder Dispergiermittel in
40 technischen, pharmazeutischen oder insbesondere in kosmetischen Zubereitungen. Sie können verdickte Gele bilden und Emulsionen dauerhaft stabilisieren, wie es für kosmetische

Anwendungen in beispielsweise Cremes, Lotionen oder Gelen erwünscht ist.

- Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich allgemein gut zur Verdickung wäßriger Systeme, wie Pigmentanschlämmungen in Wasser, Flüssigwaschmitteln, wäßrigen Polymerlösungen und Polymerdispersionen. Hierzu wird das Polymer durch Zugabe einer Base wie z.B. Triethanolamin, KOH, NaOH, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propanediol, Diisopropanolamin oder Tetrahydroxypropylethyldiamin ausreichend neutralisiert. Auf ähnliche Weise lassen sich die Polymere zur Herstellung von verdickten sehr stabilen Emulsionen aus einer Wasser- und einer Ölphase verwenden. Gegenüber herkömmlichen Emulgatoren genügen im allgemeinen geringere Einsatzmengen des Polymers, um dauerhaft stabile Emulsionen zu erhalten.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische Zubereitungen, welche die erfindungsgemäßen Copolymerisate als Verdickungs- oder Dispergiermittel in den hierfür üblichen Mengen, also etwa 0,05 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus:

- Die Polymerisationsreaktion zu ihrer Herstellung kann gewünschtenfalls in Wasser durchgeführt werden, da das einen hydrophoben Rest tragende kationische Monomer B zumindest teilweise wasserlöslich ist.
- Dispergierte Phasen tragen zumeist eine negative Partialladung ("triboelektrischer Effekt"). Die kationischen, amphiphilen Gruppen des Polymers besitzen daher eine gute Affinität zu diesen Phasen. Sie können deshalb stabile Emulsionen bei geringer Einsatzmenge bilden.

- Durch Einführung kationischer Gruppen in ein - im verdickenden Zustand - anionisches Polymer nimmt dieses partiell ampholytischen Charakter an. Damit wird die Elektrolytstabilität gegenüber herkömmlichen Systemen verbessert.

Kationische Verbindungen besitzen eine hohe Affinität zu Haut und Haar. Die mit den erfindungsgemäßen Copolymerisaten hergestellten Emulsionen eignen sich daher insbesondere für kosmetische Anwendungen im Bereich Haut und Haar.

5

Beispiele

Soweit nichts anderes angegeben ist, beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht.

10

Herstellung der olefinisch ungesättigten quartären Ammoniumverbindungen B

Beispiele 1 bis 3

15

N-Dodecyl-N'-vinyl-imidazoliumbromid (Beispiel 1)

20 In einem 2 l-Rührgefäß wurden 98 g N-Vinylimidazol und 258 g Dodecylbromid in 500 ml Ethanol gelöst und bei 50°C 22 h gerührt. Das Rohprodukt wurde eingeeengt, in Aceton wieder aufgenommen und durch Zugabe von tert.-Butylmethylether ausgefällt. Das isolierte Produkt wurde in Vakuum getrocknet.

Analog wurden dargestellt:

25

Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethyl-N-dodecyl-ammoniumchlorid (Beispiel 2)

N-Dodecyl-N'-vinyl-imidazoliumchlorid (Beispiel 3)

30

Beispiele 4 bis 8

N-Hexadecyl-N'-vinyl-imidazoliumbromid (Beispiel 4)

35 15 g N-Vinylimidazol und 50 g 1-Bromhexadecan wurden in einem 500 ml-Rührgefäß 8 h bei 60°C gerührt. Zu diesem Ansatz wurden dann unter Rühren 100 ml Essigsäureethylester gegeben. Nach Bildung einer klaren Lösung wurden Heizung und Rührwerk ausgeschaltet. Während des Abkühlens auf Raumtemperatur bildete sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde.

40

Analog wurden dargestellt:

Methacryloyloxyethyl-N,N-dimethyl-N-hexadecyl-ammoniumbromid (Beispiel 5)

5

N-Octadecyl-N'-vinylimidazoliumchlorid (Beispiel 6)

N-Benzyl-N'-vinyl-imidazoliumchlorid (Beispiel 7)

10 Methacrylamido-propyl-N,N-dimethyl-N-hexadecylammoniumchlorid (Beispiel 8)

Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate

15 Beispiele 9 bis 26 (Fällungspolymerisate)

In einem 3 l-Planschiffkolben wurden 1000 ml Solvens, 200 g Acrylsäure, die Comonomeren und Pentaerythrittriallylether als Vernetzer verrührt und 30 min mit Stickstoff gespült. Im

20 Stickstoff-Strom wurde auf 80°C unter Rühren erwärmt und nach Erreichen dieser Temperatur während 3 h ein Zulauf aus 80 ml Solvens und 0,3 g Dilauroylperoxid zugegeben. Nach weiteren 4 h wurde abgekühlt, das ausgefallene Produkt ab-

25 satzstoffe und ihre Mengen sind in Tabelle 1 angegeben.

30

35

40

Tabelle 1

Zusammensetzung der Fällungspolymerisate

	Bsp. Nr.	Comonomere (Komponente B aus Bsp. Nr.)	Pentaerythrit-triallyl-ether	Solvens (Vol.-Verhältnis)
5	9	8,0 g 1	1,2 g	1,1,1-Trichlorethan
10	10	8,0 g 2	1,2 g	1,1,1-Trichlorethan
	11	2,4 g 1 2,4 g Stearyl-methacrylat	1,0 g	1,1,1-Trichlorethan
	12	4,0 g 4	1,2 g	1,1,1-Trichlorethan
15	13	8,0 g 4	1,2 g	Aceton
	14	8,0 g 4	1,2 g	Essigsäure-iso-propylester
	15	5,0 g 6	1,2 g	Essigsäureethyl-ester Cyclohexan (1:1)
20	16	5,0 g 7	1,2 g	1,1,1-Trichlorethan
	17	5,0 g 4	1,2 g	Essigsäureethyl-ester/ Cyclohexan (1:1)
25	18	2,5 g 4 2,5 g Stearyl-methacrylat	0,8 g	Essigsäureethyl-ester/ Cyclohexan (1:1)
	19	5,0 g 6	1,2 g	Essigsäureethyl-ester/ Cyclohexan (1:1)
30	20	10,0 g 6	1,2 g	Cyclohexan
	21	1,0 g 4 5,0 g Stearyl-methacrylat	1,2 g	Cyclohexan
35	22	10,0 g 5	1,2 g	Essigsäure-isobutylester
	23	5,0 g 8	1,2 g	Essigsäureethyl-ester/ Cyclohexan (1:1)
40	24	10,0 g 8	1,2 g	Essigsäureethyl-ester/ Cyclohexan (1:3)
	25	4,0 g 4	0,6 g	1,1,1-Trichlorethan
	26	4,0 g 4	0,3 g	1,1,1-Trichlorethan

Vergleichsbeispiel A

- Die Reaktion erfolgte analog Beispiel 9 bis 26 mit 5,0 g Stearylmethacrylat als alleinigem Comonomer und 1,2 g
- 5 Pentaerythrittriallylether in 1,1,1-Trichlorethan.

Vergleichsbeispiel B

- Die Reaktion erfolgte analog Beispiel 9 bis 26 mit 10,0 g
- 10 Stearylmethacrylat als alleinigem Comonomer und 1,2 g Pentaerythrittriallylether in einem Gemisch aus Essigsäure-ethylester und Cyclohexan im Vol.-Verhältnis 1 : 1.

Beispiele 27 bis 36

- 15 (Suspensionspolymerisate)

- In einem 3 l-Planschliffkolben wurden 1000 ml Cyclohexan und ein Schutzkolloid oder Emulgator vorgelegt. Nach 30 min Begasung mit Stickstoff wurde unter Rühren bei 75°C während
- 20 30 min ein Zulauf aus 100 g Wasser, 100 g Acrylsäure, 1 g Kaliumperoxodisulfat sowie Comonomeren und gegebenenfalls Vernetzer zugetropft. Nach weiteren 3 h steigerte man die Temperatur bis zum Sieden und destillierte das Wasser azeotrop ab. Die zurückbleibende Suspension des Polymeren wurde
- 25 abfiltriert, mit Cyclohexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Einsatzstoffe und ihre Mengen sind in Tabelle 2 angegeben.

30

35

40

Tabelle 2

Zusammensetzung der Suspensionspolymerisate

Bsp. Nr.	Comonomere (Komponente B aus Bsp. Nr.)	Vernetzer	Schutzkolloid/Emulgator
27	4,0 g 1	-	2 g SMC
28	4,0 g 1	0,8 g Diallylweinsäurediamid	3 g SMC
29	33,0 g SPMAEDMA 5,3 g 1	-	2 g SMC
30	4,0 g 1	-	2 g Dowfax 2A1
31	2,0 g 1	-	3 g Dowfax 2A1
32	4,0 g 6	0,1 g Bisacrylamido-essigsäure	2 g Dowfax 2A1
33	2,0 g 4	0,1 g Polyethylen-glykol-200-bis-acrylat	4 g eines technischen Stearylalkohols mit Ethoxylierungsgrad n=7
34	2,0 g 6	-	4 g Dowfax 2A1
35	4,0 g 4	-	2 g Dowfax 2A1
36	2,0 g 4	0,1 g Methyl-bisacrylamid	2 g Polyvinylpyrrolidon

SMC = Styrol-Maleinsäure-Copolymer (90:10)

SPMAEDMA =

30 3-Sulfopropylmethacryloyloxyethyldimethylammoniumbetain

Dowfax 2A1 = Natriumsalz einer Disulfonsäure eines alkylierten Diphenylethers.

35 Anwendungstechnische Eigenschaften

Herstellung von Gelen

40 In einem Becherglas wurden jeweils 1,0 g des Polymerisats aus den Beispielen 9 bis 36 und den Vergleichsbeispielen A und B in 190 ml Wasser dispergiert. Unter Rühren wurden 10 ml einer 10%igen Triethanolaminlösung zugegeben.

15

Die Viskosität der erhaltenen Gele wurde mit einem Handviskosimeter (Haake VT-02) bestimmt (Ergebnisse siehe Tabelle 3). Durch Ausstreichen auf einer Glasplatte überprüfte man anschließend die glatte Struktur der Gele nach Augenschein.

5

Die Gele wurden wie angegeben in Wasser und in 1%iger NaCl-Lösung angesetzt. Der Viskositätsvergleich beider Gele belegt die höhere Salzstabilität der erfindungsgemäßen partiell ampholytischen Polymerisate (Ergebnisse siehe Tab.4).

10

Herstellung von Emulsionen

In ein Becherglas wurden 0,4 g Polymerisat eingewogen und in 30 ml Paraffinöl dispergiert. Danach wurden 100 ml Wasser und anschließend 4 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung unter gutem Rühren zugegeben. Die Emulsion wurde dann mit einem Dispergieraggregat bei 8000 U/min für wenige s homogenisiert. Die Viskosität wurde wie oben bestimmt (Ergebnisse siehe Tabelle 3). Die Langzeitstabilität wurde überprüft, indem die Emulsion in einem 100 ml-Standzylinder auf eventuelle Phasentrennungen nach 14 d kontrolliert wurde.

20

25

30

35

40

Tabelle 3

Gel- und Emulsions-Viskositäten

5	Beispiel Nr.	Gel-Viskosität [Pas]	Emulsions-Viskosität [Pas]
	Vergl.-Bsp. A	12	9
	Vergl.-Bsp. B	5	4,3
10	9	8,5	6,2
	10	4,5	6,4
	11	13	13,9
	12	20	19,8
	13	16	10,2
15	14	9,2	7,8
	15	10,1	8,8
	16	- Quellkörperbildung -	-
	17	18,0	11,1
20	18	6,3	3,9
	19	7,5	11,0
	20	4,1	6,4
	21	12,5	11,7
25	22	14	12
	23	9,2	13
	24	12,1	9,6
	25	15,2	14,1
	26	10,8	10
30	27	4,1	3,8 ^{a)}
	28	- Quellkörperbildung -	-
	29	3,9	4,8
	30	5,2	4,7 ^{a)}
35	31	3,9	4,6
	32	11,2	9,6
	33	8,4	6,6
	34	4,6	5,3
40	35	7,6	8,1
	36	10,4	12

a) geringe Ölausscheidung nach 14 h

Tabelle 4

Viskositätsvergleich der Gele in Wasser und NaCl-Lösung

5	Beispiel Nr.	Viskosität in Wasser/Viskosität in 1 %iger NaCl-Lösung
	Vergl.-Bsp. A	200
	Vergl.-Bsp. B	180
10	10	30
	11	70
	15	45
	20	25
15	23	40
	25	60
	29	50

20 Durch Ausstreichen der Emulsion aus Tabelle 3 auf eine Glasplatte mit einem flachen Spatel und mikroskopische Betrachtung des dünnen Films konnte die Dispergierfähigkeit der Polymerisate kontrolliert werden. Es ergaben sich folgende mittlere Teilchengrößen:

25 Vergleichsbeispiel A 30 µm
 Beispiel 10 8,5 µm
 Beispiel 13 20 µm
 Beispiel 18 15 µm
 Beispiel 19 6 µm

30 Die kleinere Teilchengröße der mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten erhaltenen Emulsionen war ein Indiz für die verbesserte Emulsionsstabilität dieser Phasen.

35

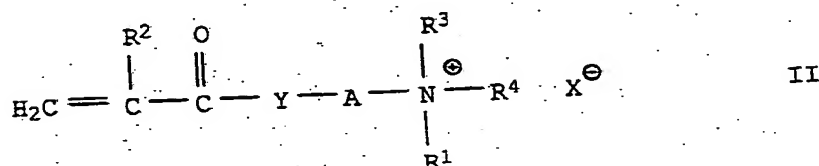
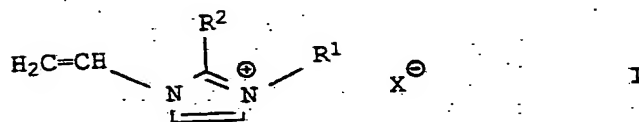
40

Patentansprüche

1. Copolymerisat, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

A) 50 bis 99,99 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit

B) 0,01 bis 50 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten quartären Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel I oder II



in den

- R¹ C₆- bis C₂₀-Alkyl, C₆- bis C₂₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl(C₁- bis C₁₂-alkyl) oder (C₁- bis C₁₂-Alkyl)phenyl bedeutet,
- R² Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bezeichnet,
- R³ und R⁴ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

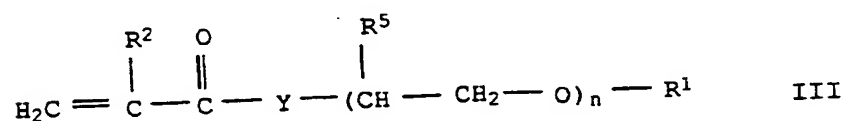
X Halogen, C₁- bis C₄-Alkylsulfat oder C₁- bis C₄-Alkylsulfonat bedeutet, wobei eine solche C₁- bis C₄-Alkylsulfonat-Gruppe auch als Rest R³ oder R⁴ unter Ausbildung einer Betainstruktur auftreten kann,

Y für O oder NH steht und

A C₁- bis C₆-Alkylen bezeichnet,

oder einer Mischung solcher Ammoniumverbindungen,

C) 0 bis 49,99 Gew.-% eines Acrylats oder Methacrylats der allgemeinen Formel III



in der R¹, R² und Y die oben genannten Bedeutungen haben, R⁵ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bezeichnet und n für eine Zahl von 0 bis 25 steht,

D) 0 bis 49,99 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und

E) 0 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer.

2. Copolymerisat nach Anspruch 1, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

A) 70 bis 99,85 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,
B) 0,1 bis 29,95 Gew.-% der quartären Ammoniumverbindung I oder II,

C) 0 bis 29,85 Gew.-% des Acrylats oder Methacrylats III,

D) 0 bis 29,85 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und

E) 0,05 bis 2 Gew.-% der Vernetzer-Komponente E.

3. Copolymerisat nach Anspruch 1 oder 2, bei dessen Herstellung als Komponente A Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid verwendet wurden.

4. Copolymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei dessen Herstellung als Komponente B quartäre Ammoniumverbindungen I oder II eingesetzt wurden, bei denen

R¹ C₁₂- bis C₁₈-Alkyl, C₁₂- bis C₁₈-Alkenyl oder Benzyl bedeutet,

R² Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bezeichnet,

R³ und R⁴ für C₁- bis C₄-Alkyl stehen,

X Chlor, Brom, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methylsulfonat, Ethylsulfonat oder eine C₁- bis C₃-Alkylsulfonat-Gruppe, welche als Rest R³ oder R⁴ unter Ausbildung einer Betainstruktur auftritt, bedeutet,

Y für O oder NH steht und

A C₂- bis C₄-Alkylen bezeichnet,

5. Copolymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei dessen Herstellung als Komponente E Pentaerythrittriallylether, Oleylmethacrylat, Diallylweinsäurediamid, Bisacrylamidoessigsäure, Methylenbisacrylamid oder ein Polyethylenglycoldi(meth)acrylat verwendet wurden.

6. Verwendung von Copolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Verdickungs- oder Dispergiermittel zur Verdickung wäßriger Systeme.

7. Kosmetische Zubereitungen, enthaltend Copolymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Verdickungs- oder Dispergiermittel in den hierfür üblichen Mengen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5 C08F220/04; C08F222/00; A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 335 624 (MACROCHEM CORP) 4 October 1989 see claims 1,2,12,19 see page 7, line 25 - page 7, line 28 -----	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 June 1993 (17.06/93)

Date of mailing of the international search report

13 July 1993 (13.07.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300952
SA 72834

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 17/06/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0335624	04-10-89	JP-A- 2028207	30-01-90

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 93/00952

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C08F220/04; C08F222/00; A61K7/48		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifizierungssystem	Klassifizierungssymbole	
Int.Kl. 5	C08F ; A61K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0 335 624 (MACROCHEM CORP.) 4. Oktober 1989 siehe Ansprüche 1,2,12,19 siehe Seite 7, Zeile 25 - Seite 7, Zeile 28 <div style="text-align: center;">-----</div>	1-7
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <ul style="list-style-type: none"> "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist </div> <div style="width: 45%;"> <ul style="list-style-type: none"> "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center;">17. JUNI 1993</div>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center;">1 3. 07. 93</div>
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div>		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;">CAUWENBERG C.L.</div>

EP 9300952
SA 72834

17/06/93

EPO FORM 00473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82